

En l'absence d'oxygène, la réaction de l'ozone sur l'aldéhyde benzoïque ne donne pas d'acide perbenzoïque. C'est donc l'oxygène qui est responsable de la formation de ce corps.

Le mécanisme de l'action catalytique de l'ozone est discuté en tenant compte de ces nouvelles données.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, août 1932.

Sur la déshydratation catalytique des phénols;
Influence de la nature et de la position des groupes substitués

par E. Briner et A.-A. Bron.

(29. VIII. 32.)

On connaît les nombreux et beaux travaux de *Sabatier* et de ses collaborateurs sur la déshydratation catalytique¹). Des dispositifs expérimentaux ayant été établis au Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève pour l'étude méthodique de la déshydratation du phénol²), nous les avons utilisés, en les modifiant lorsque c'était nécessaire, pour des recherches comparatives portant sur la déshydratation de divers phénols substitués.

Ces recherches ont été entreprises surtout en vue d'examiner l'influence exercée sur les rendements de la déshydratation par la nature et la position de groupes substitués tels que —OH, —CH₃, —C₆H₅, —OCH₃.

On verra que, effectivement, lorsqu'il s'agit d'isomères, l'existence d'un groupe substitué dans le voisinage du groupe hydroxyle diminue, en général de façon très marquée, les taux de déshydratation. Considéré du point de vue cinétique, cette gêne, ou empêchement stérique³), résulterait de la diminution, attribuable à la plus grande difficulté d'accès au groupe OH, du nombre des chocs efficaces pour la déshydratation.

Des conclusions de ce genre paraissent plus autorisées depuis qu'il a été démontré par les méthodes d'investigation modernes que les formules constitutives des corps organiques, admises par les chimistes, correspondaient assez bien, pour la plupart, aux structures réelles.

¹) Les résultats en sont exposés pour la plupart dans le livre de *Sabatier*: « La catalyse en chimie organique ».

²) Voir notamment à ce sujet *Humbert*, thèse Genève 1928.

³) Des exposés d'ensemble modernes relatifs à l'empêchement stérique ont été publiés par *L. Anschütz*, *Z. angew. Ch.*, **41**, 691 (1928), et par *Vavon*, *Bl.* [4], **49**, 937 (1931).

*Appareils et mode opératoire*¹⁾.

Le tube-laboratoire est en porcelaine émaillée; il mesure 1 m. de longueur et 12 mm. de diamètre intérieur. On répartit à l'intérieur le catalyseur (la thorine) en une couche uniforme.

Le choix de la thorine comme catalyseur a été dicté par le fait que, pour le phénol tout au moins²⁾, elle se comporte comme un excellent catalyseur de déshydratation, ne donnant lieu que pour une faible proportion à des processus secondaires de déshydrogénation.

Dans nos essais, la thorine³⁾, généralement 15 gr., est étendue sur toute la longueur du tube, dont elle occupe à peu près la moitié de la section; elle est retenue à chaque extrémité par un tampon de laine de verre.

Le tube laboratoire est placé dans le four, constitué par un tube d'acier, chauffé électriquement au moyen d'un enroulement, et isolé par plusieurs couches de toile d'amiante.

La température est mesurée à l'intérieur du four par un couple thermo-électrique placé contre le tube laboratoire. On la fait varier en manœuvrant des rhéostats qui modifient le courant dans l'enroulement.

A l'extrémité supérieure du tube laboratoire, qui est incliné, on fait arriver le phénol.

Si celui-ci est liquide, on le place dans un entonnoir à compte-gouttes, d'où il s'écoule directement dans le tube à catalyse. S'il est solide mais facilement fusible, on le liquéfie dans un réservoir chauffé électriquement et on l'amène au contact de la thorine à travers un compte-gouttes également chauffé.

Si le phénol fond à haute température, on a avantage à le liquéfier dans un ballon à distiller chauffé par un bain d'huile. Un courant d'azote qui passe à travers le liquide entraîne les vapeurs dont on mesure la température au niveau du tube de dégagement et qui parviennent au four par un tube chauffé pour éviter les condensations.

Enfin, nous avons souvent traité les corps en solution dans le benzène; cette solution est introduite dans le four par un entonnoir à compte-gouttes.

Dans chaque cas on peut connaître la quantité de phénol qui a passé sur la thorine en un temps donné, soit en comptant les gouttes dont on connaît le poids, soit en mesurant par un anémomètre le débit du courant d'azote et calculant la masse de vapeur qu'il entraîne — la tension de cette dernière étant déterminée par la température du phénol liquide — soit enfin en réglant le débit de la solution benzénique dont on connaît la concentration.

Les vapeurs du corps traité, après avoir passé sur la thorine, sont condensées dans un ballon collecteur placé à l'extrémité du tube. En général la condensation se fait à la température ordinaire, dès la sortie du four. Il suffit alors d'ajouter un ballon collecteur muni d'une ouverture à l'air libre pour éviter les compressions. Dans d'autres cas, on refroidit le ballon et on le surmonte d'un réfrigérant à reflux.

RÉSULTATS⁴⁾.

Essais sur les polyphénols.

Résorcine, pyrocatechine, hydroquinone. Sabatier et ses collaborateurs, Kubota et ses collaborateurs⁵⁾ et Tzuzuki⁶⁾ ont soumis

¹⁾ Des indications plus détaillées sont données dans la thèse de A. A. Bron, Genève, 1932.

²⁾ Sabatier, loc. cit.; Humbert, loc. cit.; Mme J. Bron-Stalet, thèse Genève 1932; E. Briner, Mme J. Bron-Stalet et H. Paillard, Helv. 15, 619 (1932).

³⁾ Nous avons utilisé un produit fourni par la maison Poulenc. Voir Mme J. Bron-Stalet, loc. cit., et Briner, Mme J. Bron-Stalet et Paillard, loc. cit., les conditions de préparation d'une thorine particulièrement active.

⁴⁾ Ils sont exposés plus en détails dans la thèse de A. A. Bron, Genève, 1932.

⁵⁾ Kubota, Fujumura, Akashi, Scient. Papers Inst. Phys. and Chim. Res., 2, 185. Hongo, Tokyo, et C. 1925, II, 469.

⁶⁾ I. Y. Tzuzuki, Bull. Chem. Soc. of Japan, 2, 79 (1927).

à la catalyse de déshydratation les diphénols sans obtenir de façon nette des produits de déshydratation simple. Nous n'avons pas non plus réussi dans nos essais portant sur ces corps, bien que nous les ayons étudiés dans un intervalle de température étendu (350 à 650°), en les entraînant sur la thorine par un courant d'azote.

Orcine et phloroglucine. Les essais entrepris sur ces corps ont conduit aussi à des résultats négatifs.

Le phénol se déshydratant sur la thorine dans des conditions de rendement très favorables¹⁾, il faut conclure que la présence d'un deuxième groupe hydroxyle substitué fait obstacle à la déshydratation.

Essais sur des éthers de diphénols.

Gaïacol. L'éther-oxyde de gaïacol (oxyde de gaïacyle) a été préparé par une autre méthode²⁾. C'est un corps de point de fusion 78°, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans la ligroïne à froid, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il nous a paru intéressant de chercher à le préparer par déshydratation catalytique du gaïacol.

Le gaïacol fond à 28–32° et après liquéfaction reste en surfusion à température ordinaire. Pour le faire pénétrer dans le tube à catalyse, on peut donc se servir d'un simple entonnoir à robinet compte-gouttes, dont on courbe le tube de dégagement.

Les essais ont été faits aux températures 350, 400, 450, 475, 500 et 525°. Le produit obtenu est une huile verdâtre. Cette huile a été traitée par la soude caustique diluée (1 à 3%) qui retient le gaïacol sans dissoudre l'oxyde de gaïacyle. Ce dernier est extrait de la solution aqueuse par des traitements successifs à l'éther.

Le produit recristallisé répond en tous points aux propriétés de l'oxyde de gaïacyle. Aux températures inférieures à 400° et supérieures à 500°, les rendements de déshydratation ne dépassent pas 10%. A 475°, le rendement atteint 16%.

Comparées aux résultats négatifs enregistrés pour la pyrocatechine, ces données prouvent que le remplacement du groupe hydroxyle en ortho par un groupe méthoxyle améliore l'aptitude à la déshydratation.

Résorcine monométhylée. Ce corps a été préparé par méthylation de la résorcine; c'est une huile blanche, de point d'ébullition 243°.

Les essais de déshydratation n'ont pas donné des proportions appréciables d'oxyde.

Essais sur les crésols.

Sabatier, qui a étudié les trois crésols au point de vue de la déshydratation, a obtenu avec de bons rendements les oxydes de

¹⁾ *Sabatier* et collaborateurs, loc. cit.; *Humbert*, loc. cit.; *E. Briner*, *J. Bron-Stalet* et *H. Paillard*, loc. cit.; dans ce dernier mémoire, la déshydratation du phénol est étudiée du point de vue théorique.

²⁾ B. 39, 623 (1906).

m- et de p-crésyle, plus difficilement l'oxyde d'o-crésyle. Nous reprenons cette étude afin d'obtenir, pour les taux de déshydratation des trois oxydes, des coefficients numériques caractéristiques.

On a opéré à 400°; cette température est bien inférieure à la température optima, mais il ne se produit pas, dans ces conditions, de réactions secondaires. Pour compenser la faible vitesse de déshydratation, on a expérimenté à un débit lent, 5 gouttes par minute.

Après divers tâtonnements, la séparation des produits a été faite en traitant le mélange par une solution de soude caustique à 10% (les oxydes de crésyle sont solubles dans les solutions plus concentrées). Les oxydes sont extraits ensuite par l'éther.

L'oxyde de p-crésyle seul a pu être obtenu en quantité suffisante à l'état cristallisé; point de fusion 51°; odeur de géranium très marquée. Les rendements de production ont été les suivants:

Oxyde d'o-crésyle	2% environ
Oxyde de m-crésyle	7,5% ..
Oxyde de p-crésyle	28% ..

Pour les trois isomères, c'est le dérivé para qui a fourni le rendement de déshydratation le plus élevé, et le dérivé ortho le rendement le plus faible.

Ces résultats se comprennent bien par la gêne (empêchement stérique) exercée, sur la faculté réactionnelle du groupe OH, par la présence dans le voisinage immédiat d'un autre groupe substitué¹).

Essais sur les xylénols.

Les six xylénols que prévoit la théorie sont connus. *Sabatier* a étudié la déshydratation du xylénol 1,3,4. Nous avons à notre tour traité ce corps et trois autres de ses isomères. Nous nous sommes surtout préoccupés d'examiner la plus ou moins grande aptitude de ces corps à la déshydratation.

Pour éviter des réactions secondaires (déshydrogénation), nous avons conduit toutes les opérations à 450°, débit constant de 6 gouttes par minute, les xylénols, facilement fusibles, étant placés dans l'entonnoir à compte-gouttes. A cette température relativement basse, le catalyseur s'est peu encrassé. Les produits obtenus renferment un peu de résine et ne présentent que très faiblement la fluorescence et la couleur jaune caractéristiques d'une déshydrogénation. Les résultats comparatifs sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Corps traité	Rendement
Xylénol 1,3,4	25%
Xylénol 1,2,4	8%
Xylénol 1,3,5	21%
Xylénol 1,2,5	nul
Xylénol 1,2,6	nul

¹) La réactivité particulière du p-crésol pourrait être rattachée aussi à son moment dipolaire plus élevé; en effet il a été trouvé dans quelques cas (*Meerwein*, A, 484, 1, (1930)) que la grandeur du moment dipolaire était déterminant de la vitesse de réaction. A signaler de même que le spectre d'absorption ultra-violet du p-crésol est très différent de ceux de ses isomères (*Savard*, Ann. chim. [10] 11, 293 (1929)).

Comme cela a été constaté pour les crésols, les rendements de déshydratation sont les plus faibles pour les isomères dans lesquels il y a un groupe substitué en ortho.

Essais sur le thymol et le crésol.

Pour obtenir une déshydratation appréciable du thymol, il a fallu porter la température du tube-laboratoire à 450° et 475°. Le produit obtenu est une huile verte (10 à 15%) de laquelle il n'a pas été possible de retirer des cristaux. Le crésol, dans des conditions semblables, a fourni une quantité trop faible (½ gr. pour 10 gr. de crésol traité) d'une huile visqueuse, pour permettre une extraction.

Essais sur les phényl-phénols. C₆H₅ · C₆H₄OH.

Les trois isomères que nous avons étudiés proviennent de la *Dow Chemical Co.* Ces corps se forment comme produits intermédiaires dans la fabrication industrielle du phénol par hydrolyse du chlorobenzène (procédé *Aylsworth* et *Hale*¹). Ils nous ont été fournis à titre gracieux par M. le Dr. *Hale*, Directeur de la *Dow Chemical Co.*²).

Les opérations ont été conduites sur les phényl-phénols dissous dans le benzène. Après l'expérience, le benzène a été éliminé par distillation et les résidus traités par la soude caustique chaude à 10%, qui retient les phényl-phénols non transformés; les oxydes ont été extraits par l'éther, puis purifiés par cristallisation. A côté des oxydes, corps blancs non fluorescents, on obtient en faibles proportions des produits de déshydrogénation, colorés en jaune ou en brun et donnant des solutions fluorescentes; ces produits se forment surtout lorsque la température du four dépasse 500°. Ce sont les produits blancs qui ont servi aux analyses et aux déterminations des poids moléculaires par cryoscopie.

Les analyses ont donné des teneurs en carbone et en hydrogène correspondant bien aux valeurs théoriques calculées pour les oxydes de phényl-phénols. Voici par exemple les chiffres de l'analyse faite sur le produit de déshydratation de l'o-phényl-phénol:

Valeurs trouvées	C 89,2	Valeurs calculées pour C ₂₄ H ₁₈ O	89,4%
	H 5,8		5,6

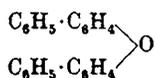
Les déterminations cryoscopiques des poids moléculaires ont été faites en utilisant comme dissolvant le bromure d'éthylène, dans lequel les phényl-phénols sont suffisamment solubles. Il convient cependant de ne pas dépasser des concentrations de 2%. On a trouvé pour les poids moléculaires des valeurs différant de 3 à 4% de la valeur théorique, 322, du poids moléculaire des oxydes de phényl-phénols. Cette approximation est du même ordre de grandeur que celle que nous avons constatée dans la détermination

¹) Cf. *Encyclopädie der technischen Chemie, Ullmann*, 2ème édition, t. 8, 338.

²) Auquel nous exprimons tous nos vifs remerciements, ainsi qu'à M. le Professeur *Ullmann*, qui a bien voulu nous mettre en rapport avec M. le Dr. *Hale*.

des poids moléculaires des phényl-phénols eux-mêmes, dissous dans le bromure d'éthylène.

Il convient de remarquer que ni la cryoscopie ni l'analyse élémentaire ne sont assez sensibles et précises pour permettre d'affirmer qu'il ne s'est pas produit, à côté de la déshydratation, une déshydrogénation partielle comme celle qui, dans la déshydratation du phénol, donne de l'oxyde de phénylène. Cependant, par analogie avec les autres oxydes préparés par déshydratation des phénols, nous croyons être autorisés à admettre que les corps que nous avons obtenus, qui sont blancs, non fluorescents, de composition et de poids moléculaire conformes aux valeurs attendues, sont bien des oxydes de phényl-phénols de formule:



Voici leurs points de fusion comparés à ceux des phényl-phénols eux-mêmes:

o-phényl-phénol p. de f.	56°	oxyde d'o-phényl-phénol p. de f.	75°
m- " " "	76°	" "m- " " "	71-72°
p- " " "	160°	" "p- " " "	191°

Dans le tableau ci-après, nous donnons les rendements comparatifs de la déshydratation des trois phényl-phénols opérée à trois températures:

	Rendement de déshydratation		
	450°	500°	550°
o-Phényl-phénol	très faible	5%	8%
m- " "	5%	8%	10%
p- " "	très faible	8%	10 à 12%

On notera que c'est l'isomère ortho qui a fourni les rendements de déshydratation les plus faibles.

Essais sur les naphthols.

Sabatier et *Mailhe* n'ont pas tenté la déshydratation, sur la thorine, de naphthols seuls. Mais en traitant le mélange de phénol et de β -naphtol¹⁾, ils ont obtenu, à côté d'oxydes mixtes et d'autres produits, l'oxyde de β -dinaphtylène. Le mélange de p-crésol et de β -naphtol leur a fourni, entre autres, à la fois de l'oxyde d'o-naphtylène et de l'oxyde de naphtyle.

Voici un exposé de nos essais sur l' α -naphtol.

La déshydratation des naphthols n'ayant pas été étudiée pour elle-même (du moins à notre connaissance) par *Sabatier* et ses

¹⁾ C. r. 155, 261 (1912).

collaborateurs, ni par d'autres auteurs; nous décrivons nos opérations et leurs résultats avec quelques détails qui nous paraissent motivés par l'importance des naphthols.

α-Naphtol. 10 gr. d'*α*-naphtol, dissous dans le benzène, passent avec un débit lent dans le four à 475°. Du produit obtenu on chasse le benzène. Il reste une masse solide, que l'on traite par une solution de soude caustique 10% à l'ébullition. Le résidu insoluble est filtré, lavé, séché. Poids d'*α*-naphtol récupéré: 6,2 gr. Poids du résidu: 2,9 gr. Rendement 30%. Ce résidu, repris par le benzène, fournit une solution pourpre à belle fluorescence bleue. Par cristallisation fractionnée, on en obtient les deux constituants:

1. L'oxyde d'*α*-naphtylène p. de f. 180° qui cristallise en premier.
2. L'oxyde d'*α*-naphtyle p. de f. 110°.

Ces corps sont identifiés par leurs points de fusion et par les points de fusion de leurs picrates, qui sont connus. On les a préparés à partir du naphtol traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de zinc¹⁾.

La séparation complète de ces corps est délicate et exige plusieurs fractionnements. La déshydratation de l'*α*-naphtol à cette température de 475° fournit la même quantité de l'un et de l'autre. Des essais à 500°, 525°, 550° ont montré que la proportion d'oxyde naphtylénique augmente quand la température d'expérience s'élève. Pour l'essai à 550°, la proportion est de $\frac{2}{3}$ environ.

*β-Naphtol*²⁾. Nous avons fait quatre essais, soit à 475°, 500°, 525° et 550° par entraînement dans le benzène et dans les mêmes conditions que pour l'*α*-naphtol. La solution benzénique condensée à l'extrémité du tube était jaune clair dans l'essai à 475°, orange et d'une fluorescence bleue à 550°. Après avoir chassé le benzène, on triture le résidu sec dans une solution de soude caustique et chauffe à l'ébullition; puis on filtre au vide et lave les oxydes non dissous. On reprend ces derniers par l'éther de pétrole chaud, puis on porte cette solution, additionnée de noir animal, à l'ébullition pendant quelques heures. On sèche la solution par le sulfate de sodium et filtre. Il se forme des cristaux déjà par simple refroidissement.

Poids substance insoluble dans NaOH: 3,5 gr.
 Poids du *β*-naphtol récupéré: 3,9 gr.
 Rendement en produit déshydraté: environ 50%.

Les cristaux qui se forment dans la solution d'éther de pétrole sont de deux sortes et cristallisent successivement. Les premiers formés, que l'on sépare par filtration, brillants et incolores, donnent une teinte jaune et une fluorescence violette à leur solution dans l'alcool. Recristallisés dans ce dernier dissolvant, ils fondent à 160°. Il s'agit de l'oxyde de *β*-dinaphtylène.

La solution filtrée dépose encore de l'oxyde de dinaphtylène et simultanément un autre corps qui finalement se sépare seul en paillettes brillantes et jaunes. C'est l'oxyde de *β*-naphtyle, p. de f. 104°. De même que pour l'*α*-naphtol, la proportion du corps déshydrogéné est plus forte à haute température. A 550° on a obtenu $\frac{4}{5}$ environ d'oxyde naphtylénique; à 475°, la même quantité de l'un et de l'autre oxyde.

Nous avons alors fait un essai à 425°; la déshydrogénation est à peine sensible à cette température, et nous n'avons observé que des traces d'oxyde naphtylénique. Mais le rendement de déshydratation est très faible: sur 10 gr. de *β*-naphtol traité, nous n'avons obtenu que 0,8 gr. d'oxyde de *β*-naphtyle.

Au point de vue comparatif, il découle de ces essais que la déshydratation du *β*-naphtol paraît plus facile que celle de l'*α*.

¹⁾ B. 14, 196 (1881).

²⁾ Voir, pour l'étude théorique de cette déshydratation, E. Briner, Mme J. Bron-Stalet et H. Paillard, loc. cit., et Mme J. Bron-Stalet, thèse, Genève, 1932.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

La déshydratation catalytique, sur la thorine, des phénols en oxydes a été réalisée avec des rendements qui ont été établis pour les crésols, les xylénols, les phényl-phénols, le gaïacol, les α - et le β -naphhtols; dans le cas des naphhtols, la déshydratation est accompagnée d'une déshydrogénation assez marquée (production d'oxydes de naphhtylène).

Les oxydes des trois phényl-phénols isomères n'avaient pas, à notre connaissance, été préparés jusqu'à présent.

La déshydratation n'a pas donné des résultats appréciables pour les polyphénols: résorcine, hydroquinone, pyrocatechine, phloroglucine, orcine.

Au point de vue de l'influence exercée par la nature et la position des groupes substitués:

la présence d'un deuxième groupe hydroxyle fait obstacle à la déshydratation;

dans un groupe d'isomères, les rendements de déshydratation les plus élevés sont obtenus avec le dérivé para et les moins élevés avec le dérivé ortho¹⁾, ce qui s'explique par un phénomène d'empêchement stérique.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, août 1932.

Etude sur des dérivés cétoniques de l'antracène et de l'antraquinone

par Henri de Diesbach, Hans Lempen et Hans Benz.

(30. VIII. 32.)

On connaît jusqu'ici quelques dérivés cétoniques de l'antracène et de l'antraquinone. En faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'antracène en présence de chlorure d'aluminium, différents auteurs ont préparé des benzoyl-antracènes²⁾ dont trois isomères sont possibles, et un dibenzoyl-antracène. On peut, comme *Lippmann* et *Pollak* l'ont montré, remplacer avantageusement le chlorure d'aluminium par la poudre de zinc³⁾ ou travailler à basse température en solution nitrobenzénique⁴⁾.

¹⁾ Cette constatation peut être rapprochée de phénomènes semblables observés dans l'éthérification des acides aromatiques, dans l'hydrolyse de chlorures d'acides et dans la protection de la fonction amide par les groupes placés en ortho, faits signalés par *Vavon*, loc. cit., p. 950.

²⁾ *Perrier*, B. 33, 816 (1900); *Lippmann* et *Keppich*, B. 33, 3086 (1900); *Cook*, Soc. 1926, 1677.

³⁾ B. 34, 2766 (1911).

⁴⁾ *Krollpfeiffer*, B. 56, 2360 (1923).